·19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩公開特許公報 (A)

昭54-86521

⑤Int. Cl.²C 09 B 25/00

識別記号 **10**日本分類 **23 A 0**

庁内整理番号 6859-4H

❸公開 昭和54年(1979)7月10日

発明の数 3審査請求 未請求

(全11頁)

匈メチン染料

②特 願 昭53-150129

②出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ②1977年12月7日③西ドイツ (DE)③P2754403.2

⑦発 明 者 ハンスーユルゲン・デーゲン ドイツ連邦共和国6143ロルシュ ・シラーシュトラーセ6

同 フランツ・フアイヒトマイル ドイツ連邦共和国6700ルードウ イツヒスハーフエン・ムンデン ハイマー・シュトラーセ158

⑩発 明 者 クラウス・グリヒトール ドイツ連邦共和国6702バート・ デユルクハイム1ゼーバツヘル

・シユトラーセ96アー

⑪出 願 人 パスフ・アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国6700ルードゥ イツヒスハーフエン・カール -ボツシユ - ストラーセ38

邳代 理 人 弁理士 小林正雄

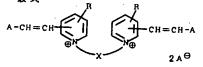
明 細 音

発明の名称

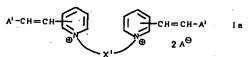
メチン染料

特許請求の範囲

1. 一般式



(式中 A は同一でも異なつてもよく、それぞれ アリール 蓋又は ヘテロアリール 基、A^Θ はアニオ ン、 R は 水素原子、メチル 蓋又は エチル 基、そし な X は 権/員子を意味し、その際メチン 基は α 位又 は r/K 結合している)で表わされるメチン染料。 2. 一般式



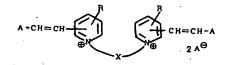
(式中AIは塩素原子、メトキン基、エトキン基、 メチル基もしくはエチル基により置換されてい てもよい N.N ージ置換アミノフエニル基、イン ドリル盖又はカルバゾイル蓋、そしてxiは次式

の残基を意味し、ことに n は 2 ~ 1 0 の数を意味し、A 分は前記の意味を有する)で表わされる 特許請求の範囲 オ 1 項に記載の染料。

3. 一般式

で表わされる化合物を、一般式

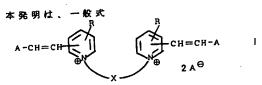
(これらの式中の各記号は後記の意味を有する) で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合 させることを特徴とする、一般式



(式中 A は同一でも異なつてもよく、それぞれ アリール基又はヘテロアリール書、A^Θはアニオ ン。R は水素原子、メチル基又はエチル基、 そ して X は 機状 員子を意味し、その際メチン基は α 位又は r 位に結合している)で表わされるメ チン染料の製法。

4. 特許請求の範囲 オ 1 項 に 記載の 化 合物 を 紙 又 は アニオン性 に 変性 された 繊維 の 染色 に 使 用 する 方法 。

発明の詳細な説明



(式中 A は同一でも異なつてもよく、それぞれ アリール基又はヘテロアリール基、A^Θはアニオ ン、 R は水素原子、メチル基又はエチル基、そ して×は橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又はτ位に結合している)で表わされる化 合物に関する。

残蓄Aは、例えば下記のものである。場合に より弗素原子、塩素原子、臭素原子、シアン蕗、 ニトロ茜、水酸基、アルコキシカルポニル茜、 場合によりNー置換されたカルバモイル基、ア ルキル基、アルコキシ茜、アミノ基もしくは置 換アミノ基により置換されたフェニル基、場合 によりアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カ ルポキシル基もしくは置換アミノ基により置換 されたナフチル基、スチリル基、フリル基、チ エニル基、ピリジル基、インドリル基、ペンゾ フリル基、ペンゾチエニル基、ピラゾリル基、 オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアソリル 益、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、 ペンソイミダゾリル基、インダゾリル基、ペン ゾオキサゾリル基、ペンゾチアゾリル基、カル パゾリル基、フエノチアジニル基又はフェノキ サジニル基。

個々の残酷Aは、例えば下記のものである。 クロルフェニル基、プロムフェニル基、シアン フェニル基、ニトロフエニル基、メトキシカル

ポニルフエニル苺、エトキシカルポニルフエニ ル基、ヒドロキシルフエニル基、アミノカルポ ニルフエニル基、ジメチルアミノカルポニルフ エニル基、ジエチルアミノカルポニルフエニル 益、メチルフエニル盖、エチルフエニル基、シ クロヘキシルフエニル基、フエニルフエニル基、 メトキシフエニル基、エトキシフエニル基、プ トキシフエニル基、フエノキシフエニル基、ア ミノフエニル苗、メチルアミノフエニル基、エ チルアミノフエニル基、ペンジルアミノフエニ ル益、ブチルアミノフエニル基、フエニルアミ ノフエニル基、シアンエチルアミノフエニル基、 ジメチルアミノフエニル基、ジメチルアミノク ロルフエニル基、ジメチルアミノメチルフエニ ル基、ジメチルアミノメトキシフエニル基、ジ メチルアミノニトロフエニル茜。ジメチルアミ ノカルポメトキシフエニル基、ジエチルアミノ フエニル基、エトキシジエチルアミノフエニル 益、ジプロピルアミノフエニル基、ジーnープ チルアミノフエニル苗、ジベンジルアミノフェ ニル基、ジーターシアンエチルアミノフエニル

基、ジーβーメトキシエチルアミノフエニル基、 N -メチル-N-エチルアミノフェニル恙、 N ープチルーNーメチルアミノフエニル基、N-メチルーNーペンジルアミノフエニル基、N-エチルーNーメトキシベンジルアミノフエニル 基、 N ーシクロヘキシルー N ーペンジルブミノ フェニル基、 N -β-シアンエチルーN-ペン ジルアミノフェニル基、 N -β-エトキシエチ ルーN ーペンジルアミノフエニル基、N - A -メトキシカルポニルエチルーN — ベンジルアミ ノフエニル基、ジベンジルアミノクロルフエニ ル基、ジベンジルアミノメトキシフエニル基、 ジベンジルアミノメチルプエニル基、 N ーメチ ルーΝーβーシアンエチルアミノフエニル盖、 N ーエチルー N ー A ー シ ア シ エ チ ル ア ミ ノ フ エ ニル基、NープロピルーNーβーシアンエチル ナミノフエニル基、 N ープチルー N ーβーシア ンエチルアミノフエニル基、N-メチル-Nβーメトキシカルポニルエチルアミノフエニル 基、NーメチルーNーβーエトキシカルポニル エチルアミノフエニル基、 N ーメチルー N ー β

特開昭54— 86521(3)

ーカルパモイルエチルアミノフエニル基、N-メチルーΝ - β - ジメチルカルバモイルエチル アミノフエニル基、 N ーエチル — N ーβーメト キシカルポニルエチルアミノスエニル茜、N-エチルーΝ - β - エトキシカルポニルエチルア ミノフエニル基、N-エチルーN-β-カルパ モイルエチルアミノフエニル基、ピペリジメフ エニル基、ピロリジノフエニル基、モルホリノ フェニル基、チアモルホリンフエニル基、ピペ ラジノフエニル基 、Nーメチルピペラジノフェ ニル基、N-ペンジルピペラジノフエニル基、 N-メチル-N-フェニルアミノフェニル基、 N - シアンエチルーN - フェニルアミノフェニ 、ジフエニルアミノフエニル基、NIメチ ルーN ー4 ーエトキシフエニル アミノフエニル N-メチルーN-4-メトキシフェニルア フエニル甚、N-メチルーN-4-メチル フエニルアミノフエニル基、NーメチルーN-メチルフェニルアミノフェニル差、Nーメ チルーNーシアンメチルアミノフエニル基、N ーエチルーN ーシアンメチルアミノフエニル基、

N ーペンジルーN ーβーシアンエチルー又は ー Nーシアンメチルアミノフエニル基、Nーメチ ルーΝーβーアセトキシエチルアミノフエニル 基、N-エチル-N-β-アセトキシエチルア ミノフェニル基、NーペンジルーNーβープロ ポキシエチルアミノフエニル基、N-エチルー Nーβーオキシエチルアミノフエニル基、Nー メチルーΝーβーオキシエチルアミノフエニル ジメチルアミノヒドロキシフエニル基、ジ エチルナミノヒドロキシフエニル差、ジベンジ ルアミノヒドロキシフエニル基、ジメチルアミ ノアセチルアミノフエニル基、ジエチルアミノ アセチルアミノフエニル基、NーエチルーNー βージメチルアミノエチルアミノフエニル基、 N - メチルー N - B - ジメチルアミノエチルア ミノフエニル基、NーペンジルーN-Rージメ チルアミノエチルアミノフエニル基、 N ー B ー シアンエチルートータージメチルアミノエチル ルエチルーΝ ーβージメチルアミノエチルアミ ノフエニル基、 N ーβーオキシエチルーN ーβ

ージメチルアミノエチルアミノフエニル基、N ーβーメトキシエチルーN -β-ジメチルアミ ノエチルアミノフエニル基、 N-エチルーNβージエチルアミノエチルアミノフェニル基、 ΝーエチルーΝ -β-ジベンジルアミノエチル アミノフエニル基、N-エチルーN-βーピペ リジノエチルアミノフエニル基、 Nーペンジル ー N ー β ーモルホリノエチルアミノフェニル基、 N-エチルーN-A-トリメチルアンモニウム エチルアミノフエニルクロリド基、Nーメチル ー'N ーβートリメチルアンモニウム エチルアミ ノフエニルクロリド基、 N ーメチル — N — β — シエチルペンジルアンモニウムエチ ルアミノフ エニルクロリド基、N-ペンジルーN-8-ジ メチルペンジルアンモニウムエチルアミノフエ ニルクロリド基、N-エチルーN-B-ピリジ アミノフェニル/ <u>ブミノブエニル/</u> ニウムエチルブンモーカルクロリド基、ジメチ ルアミノナフチル基、ジエチルアミノナフチル 茶、ジベンジルアミノナフチル基、トリルメチ ルアミノナフチル基、エトキシフェニルメチル プミノナフテル券、ヒドロキシナフチル基、ヒ

 $-CH_{z}-CH_{z}-CH=CH-CH_{z}-...-CH_{z}-C=C-CH_{z}-...$ $-CH_{z}-CH_{z}-CH_{z}-...-CH_{$

Ť.,

アニォン A^Θ としては、例えば有機又は無機 のもので、個々には例えば下記のものがあげら れる。弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、過塩 紫酸塩、硫酸水紫塩、硫酸塩、重硫酸塩、アミ ノ硫酸塩、硝酸塩、燐酸二水素塩、燐酸水素塩、 換酸塩、炭酸水素塩、炭酸塩、メト硫酸塩、エ 、シー及びトリクロル酢酸塩、2ークロル

エノキシ酢酸塩、トリメチル酢酸塩、パレリア ン酸塩、パルミチン酸塩、アクリル酸塩、佐酸 ワン酸塩、クロトン酸塩、とはく酸塩、 くえん酸塩、メチレンビスチオグリコール酸塩 エチレンピスイミノ酢酸塩、ニトリロトリ酢酸 マル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、 テル安息香酸塩、クロル安息香酸塩、ジクロ ル安息香酸塩、オキシ安息香酸塩、アミノ安息 ルペンゾールスルホン酸塩、ペンゾールスルホ ン酸塩、トルオールスルホン酸塩、ビフェニル スルホン酸塩及びクロルトルオールスルホン酸 塩のアニオン。

式!の化合物を製造するためには、一般式

で袋わされる化合物を、 一般式

A-CHO

(これらの式中の各記号は前記の意味を有する) で表わされるアルデヒド又はその誘導体、例え ばインモニウム塩と縮合させることができる。

式』の化合物は、例えば一般式

(式中Rは前記の意味を有する)で表わされる 化合物を、一般式

X(Hal)2 又は X(OTos),

(式中×は前配の意味を有し、 Ha1 は塩素原子 又は臭素原子、そして Tosはトリルスルホニル 基を意味する)で衷わされる化合物と反応させ るととにより得られる。

反応の詳細は実施例に記載される。

式」の化合物は、紙又はアニオン性に変性さ れた繊維の染色のために特に適している。紙に は、普通の竪牢性を有する黄色ないし帯骨赤色 の染色が得られる。新規を重化された染料は、 木質含有紙料及びさらし紙料への高い親和性に

より使れており、すなわち染料の大部分は紙化 染着する。従つて新規化合物はその使用におい! て特に環境親和性でかつ経済的である。

特に重要な化合物は、一般式

(式中 A は場合により塩素原子、メトキシ基、 エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により 置換されたN.Nージ置換てミノフェニル基、イ ンドリル基又はカルパゾリル基、そして xl は次

の残基を意味し、ととに「は2~10の数を恋 蛛し、A^台は前配の意味を有する)で扱わされる ものである。

好ましいアミノフェニル基は、例えば次式の

$$\begin{array}{c} & & & \\ &$$

nは好ましくはる~6の数であり、キシリレ ン基の場合にはpー化合物が重要である。 下記実施例中の部及び%は特に指示しない限 り重量に関する。

熱して遺流させる。130℃で5分間煮沸した のち、四級塩の結晶化が始まる。 15分間攪拌 したのち冷却し、アセトン18で希釈する。統 いて吸引沪過すると、水に易溶性の無色の生成 物150部が得られる。塩素分析:計算値19 6%、実測値 1 8.6%。

$$CH_{2}C$$

$$NCH_{2}C$$

$$CH = CH$$

$$CH_{2}C$$

$$CH_{3}$$

$$NCH_{2}C$$

$$CH = CH$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH = CH$$

N-メチルーN ーシアンメチルー p ーアミノ ペンメアルデヒド162部及び実施例1からの 四級塩9部を、エタノールに加熱しながら溶解 する。ピペリジン 0.5 部を加え、1時間遺焼加 然し、次いでアセトンで希釈し、析出した沈殿 を吸引沪過する。この染料は木質含有紙料及び さらし紙料を橙色色調に染色し、廃水はほとん ど無色である。

$$(CH_3)_2 N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow H - CH_2$$

$$(CH_3)_2 N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow H - CH_2$$

$$(CH_3)_2 N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow H - CH_2$$

及び次式

の化合物 9 部を、 3 0 % 酢酸 3 0 部中で 3 時間 還流下に加熱する。冷却したのち吸引が過し、 乾燥すると、水溶性の良好な赤色の染料粉末が 得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし 亜硫酸セルロースを赤色色調に染色する。廃水 はわずかに着色しているにすぎない。

使用したメチレン活性化合物は、次のように して製造される。 p ーキシリレンパクロリド87 (Pax) 5 部及びァービコリン93部をエチレングリコ ールモノメチルエーテル500部中で徐々に加



同様の操作により、次表に示すアルデヒドと 反応させると、対応する染料が得られる。

	*
アルデヒド	色調
сно	带 赤黄
СТР СНО	"
(C ₂ H ₅) ₂ N	赤
N CHO	橙褐
CH _a CH-CHO	赤
CH ₂ -N CHO	

宴 施 例 3

2 C 1⊖

次式

の 化 合 物 9 部 及 び N ー エ チ ル ー N ー ペ ン ジ ル ー p ー ア ミ ノ ペ ン ズ ア ル デ ヒ ド 1 2 部 を 、 エ チ レ

ングリコールモノメチルエーテル2 1 部中でピペリシン0.5 部を添加して2時間煮沸し、液状染料を戸別する。この染料は紙を植色色調に染色する。使用した四級塩は、実施例1 と同様にしてp-キシリレンクロリド及びαーピコリンから製造される。

次表に示すアルデヒトを用いて反応させ、そ して縮合生成物を用いて紙を染色すると、表巾 に示す色調が得られる。

アルデヒト	色調	
(CH ₈)₂ N ← CHO	橙褐	
0 C H₂ (H₂C₂)₂N ←>CHO	褐	
н ₉ С ₂ N	橙	

実施例4

$$CH_{3} \longrightarrow N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow N - CH_{2}$$

$$CH_{3} \longrightarrow N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow N - CH_{3}$$

$$NCH_{3}C \longrightarrow N \longrightarrow CH = CH \longrightarrow N - CH_{3}$$

$$2 C1^{\Theta}$$

次 式

. の四級塩 9 部及び N ーメチルーN ーシアンメチ ルーp-アミノペンメアルデヒド162部をエ タノールに容解し、そしてピペリジンを部を旅 加したのち2時間煮沸する。アセトンで希釈し、 吸引が過して乾燥したのち、融点110~11 2 ℃ (分解)の染料 2 5 部が得られる。この染 料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロース を橙色に染色する。廃水はわずかに着色してい るにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引严遏し、 メタノールで洗浄して乾燥すると、染料20部 が得られる。この染料は紙を橙色に染色する。

四級塩は次のようにして製造される。αービ コリン37部及び 1.4 ージプロムブタン43部 をエチレングリコールモノメチルエーテル10 0 部中で 5 時間遺流加熱する。冷却したのちア セトンで希釈し、吸引沪過すると、触点254 ~ 2 5 6 C の 水溶性 物質 6 4 部 が 得 ら れ る 。

次表に、他のアルデヒドを用いた場合に得ら れる染料の色調を示す。

アルデヒド	色調
(C₂ H₅)₂N	橙
СНО	*
СТСТСНО	4.

C₂ H₃

メチレン活性成分は、等モル量のoーキンり レン_Aクロリド及びαーピコリンをメチレングリ ール中で反応させることにより得られる。融 点 2 4 5 ℃ (分解)、収率 7 0 %、塩素分析: 計算値19.6%、実測値19%。

実施例1又は実施例るからのアルデヒドを用 いると、同様の性質を有する紙用染料が得られ る。

実施例5

$$(CH_3)_2N + CH = CH_{\Theta} | \int_{\Theta} CH_2CH_2CH_2CH_2$$

及び次式

の四級塩2 0.1 部を、エチルグリコール5 0 部 中でピペリジン触媒の存在下に1時間遺流加熱

下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用 技術上の性質を有する染料が得られる。

及び

実施例 6

$$(CH_3)_2N - CH = CH - (CH_3)_2 - (CH_3)_2 - CH = CH$$

$$2BT^{\Theta}$$

$$N(CH_3)_2$$

次 式

のメチレン活性化合物20部及び p ージメチルアミノベンズアルデェド15部を、ピペリジンを添加してエチレングリコール50部中で5分間還流加熱する。冷却したのち吸引戸過すると、融点297~299℃の染料20部が得られる。
この染料は、紙を良好な廃水値で赤色色調に実質染色する。

$$\begin{array}{c} CH_{9} \\ \oplus \\ C_{6}H_{2}CH_{2}-N-C_{2}H_{4}-N \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{5} \\ CH_{5} \\ CH_{5} \\ CH_{5} \\ CH_{6} \\ CH_{7} \\ CH_{7} \\ CH_{9} \\ CH_$$

ァーピコリンの四級化のために下記の化合物 を用いる場合にも、同様の性質を有する染料が 似られる。

Br-(CH₂)₅-Br 、Br-CH₂-CH-CH-CH₂-Br 又は し にH₃ CH₃

次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

アルデヒド	色調
(C₂H ₈)₂N-√_> CHO	赤
H ₉ C ₂ N-CHO	赤褐
н	黄
C ₂ H ₆	带赤黄
(H, C,),N √ CHO	帯青赤
(CH ₃) ₉ N −C ₂ H ₄ −N	橙

安施例 7

$$(CH_3)_2N - C_2H_4 - N - CH = CH - N - CH_2$$

$$C - H - C$$

$$CH_3)_2N - C_2H_4 - N - CH = CH - N - CH_2$$

$$CH_3)_2N - C_2H_4 - N - CH = CH - N - CH_2$$

次式

の化合物 7.8 部及び N ーエチルー N ー β ー ジメチルアミノエチルー p ー ナミノベンズアルデヒド 1 1 部を、エタノール 5 0 部中でピペリジン 1 部を添加して 3 時間遺流加熱し、液状染料を分別する。この染料は紙を赤色に染色する。

$$(C_2H_5)_3N \xrightarrow{OCH_5} CH = CH \xrightarrow{OCH_5} N (C_2H_5)_3$$

$$CH_2 - CH_2$$

$$2 B_1\Theta$$

2 - メトキシー4 ージエチルアミノベンズアルデヒド2 0.7 部、次式

の四級塩187部及びエチルグリコール40部を、ビベリジン2部の存在下に短時間意流加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に摩砕するととにより染料を精製すると、融点295℃(分解)の染料14部が得られる。紙上の染色は帯青赤色である。

次表に示すてルデヒドを用いると、類似の染 料が得られる。

アルデヒド	色調
сно	贵
CHO	帶赤黄

实施例9

$$(CH_3)N - CH = CH - N - CH_2CH_2 - N - CH = CH$$

$$2 B r^{\Theta}$$

$$N (CH_3)N - CH = CH$$

p ーシメチルアミノベンズアルデヒド 1 5 部 及び次式

の化合物 1 8.7 部を、エチレングリコール 4 0 部中でピペリジン 2 部と共に 1 時間煮沸する。

吸引 が過し、アルコールで洗浄して乾燥すると、 染料 1 5 部が得られる。紙上の色調は帯青赤色 である。

同様にして次表に示すアルデヒドも用いられる。

アルデヒド	色調
(C₂ H ₀)₂N - CHO	带青赤
C*H*-H*C>N CT	赤
(CH ²) ² N — CHO	褐
CHO CHO	带赤 黄
CHO C _z H _s	橙

実施例10

の四級塩11部及び p ージメチルアミノベンズアルデヒド 9 部を エタノール 5 0 部中で、ビベリジン1 部を添加したのち 3 時間 遺産加熱する。アセトン 5 0 0 部中に注入し、吸引 戸過すると、触点 2 3 0 ~ 2 3 2 での染料 1 3 部が得られる。との染料は木質含有亜硫酸 パルブ及びさらし亜硫酸パルブを赤色に染色し、両方の材料に定量的に染着する。

使用した四級塩は次のようにして製造される。4.4'ーピスクロルメチルピフェニル126部及びィーピコリン93部を、エチレングリコールモノメチルエーテル200部中で徐々に80~90℃に加熱する。その際温度は迅速に上昇するので、熱を除去せればならない。発却し、冷却し、冷却し、冷かりで、からに2時間部で希釈する。吸引アもしてアセトンで洗浄すると、酸点306~30~10の発達(126部が得られる。

同様にして次要に示すアルデヒトと反応させると、類似の染料が得られる。

アルデヒド	特開昭54— 86521 (11) 色調
(CH³) N √_>-CHO	赤
иссн _≅ и -сно сн₃	黄褐
CHO CHO	教
C HO	黄 裼

実施例2からのアルデヒァと下記の四級塩とからも、同様に良好な直接染料が得られる。